




# Zinc oxide, zinc carbonate and basic zinc carbonate, processes for their preparation and their use

**Patent number:** FR2641268  
**Publication date:** 1990-07-06  
**Inventor:** WALDE GUENTHER; RUDY ADOLF  
**Applicant:** BRUGGEMANN KG L (DE)  
**Classification:**  
- international: B01D53/00; B01J20/06; B01J23/06; C01G9/00; C01G9/02; C08K3/18; C09K7/04; C09K15/02  
- european: B01D53/48; B01J23/06; C01G9/00; C01G9/02  
**Application number:** FR19900000028 19900103  
**Priority number(s):** DE19893900243 19890105

**Also published as:**

 NL9000021 (A)  
 DE3900243 (A1)  
 BE1003259 (A)

Abstract not available for FR2641268

Abstract of corresponding document: **DE3900243**

The present invention relates to zinc oxide, zinc carbonate and basic zinc carbonate, processes for their preparation and their use. The compounds of the invention are characterised by a specific surface area in the range 70-200 m<sup>2</sup>/g and a bulk density in the range of 400-700 g/l and are prepared in a spray drier at hot gas temperatures of 450-900°C. The products are used as fillers for rubber, in the preparation of catalysts, as UV stabilisers in combination with known stabilisers and as adsorbents and absorbents, in particular as absorbents for gases in desulphurisation plants and in oil wells.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :  
(à utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 641 268**

⑫ N° d'enregistrement national : **90 00028**

⑬ Int Cl<sup>5</sup> : C 01 G 9/00, 9/02; B 01 J 20/06, 23/06; C 08 K 3/18; C 09 K 7/04, 15/02; B 01 D 53/00.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑭ Date de dépôt : 3 janvier 1990.

⑮ Priorité : DE, 5 janvier 1989, n° P 39 00 243.8.

⑯ Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 6 juillet 1990.

⑰ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑱ Demandeur(s) : L. Brüggemann KG. — DE.

⑲ Inventeur(s) : Günther Walde ; Adolf Rudy.

⑳ Titulaire(s) :

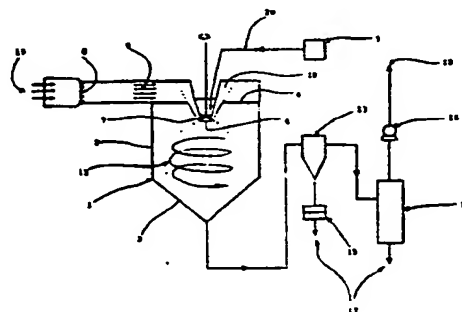
㉑ Mandataire(s) : Cabinet Nony et Cie.

㉒ Oxyde de zinc, carbonate de zinc et carbonate de zinc basique, leur procédé de fabrication et leur utilisation.

㉓ Oxyde de zinc, carbonate de zinc et carbonate de zinc basique, procédé pour leur fabrication et utilisations de ces composés.

Les composés se caractérisent par une surface spécifique de 70-200 m<sup>2</sup>/g et une densité apparente de 400-700 g/l et sont fabriqués dans un séchoir à pulvérisation dans un gaz chaud à des températures de 450-900 °C.

Les produits sont utilisables en tant que charge pour du caoutchouc, dans la fabrication de catalyseurs, en tant que stabilisateur UV en combinaison avec des stabilisateurs connus et en tant qu'agent adsorbant et absorbant en particulier en tant qu'agent absorbant pour des gaz dans des installations de désulfuration et dans le cas de forages pétroliers.



**FR 2 641 268 - A1**

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

Oxyde de zinc, carbonate de zinc et carbonate de zinc basique, leur procédé de fabrication et leur utilisation.

La présente invention a trait à de l'oxyde de zinc, à du carbonate de zinc et à du carbonate de zinc basique à surface active accrue, à leur procédé de fabrication ainsi qu'à leur utilisation.

04 Les oxydes de zinc et les carbonates de zinc à surface active sont de plus en plus nécessaires en tant qu'activateurs ou d'agents de réticulation dans le cas de la fabrication de pâtes de caoutchouc de haute qualité. Dans ce cas, ces composés jouent non seulement le rôle d'un agent de réticulation en coopération avec d'autres additifs du caoutchouc comme par exemple le soufre, mais constituent également des charges actives et des concentrateurs pour les types de caoutchouc les plus divers. Mais ces composés sont mis en oeuvre non seulement dans le cas de la fabrication du caoutchouc, mais également dans le cas de la fabrication de beaucoup d'autres elastomères et matières plastiques.

De plus, les oxydes de zinc et les carbonates de zinc actifs conviennent pour la fabrication de catalyseurs ou également en tant qu'agents d'adsorption et d'absorption, en particulier en vue de la fixation de composés du soufre dans des installations de désulfuration.

Un autre exemple d'application est la mise en oeuvre de carbonate de zinc en tant qu'épurateur pour l'hydrogène sulfuré dans des forages pétroliers.

Est caractéristique pour l'activité de ces composés, la surface spécifique, qui peut être détectée à l'aide de procédés de mesure normalisés, comme le procédé BET (selon Brunauer, Emmett et Teller) par adsorption

d'azote sous vide sur un échantillon chauffé. Ce procédé détecte la surface totale disponible, qui se compose de la surface interne et de la surface externe et est exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

05 Des oxydes de zinc actifs commercialement disponibles présentent actuellement une surface spécifique de  $10\text{--}50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

De l'état de la technique est déjà connue la décomposition de carbonate de zinc avec formation de produits actifs et superficiellement purs. Dans Z. anorg. Chem. 64(1931), Hüttig et Steiner décrivent la réalisation d'un oxyde de zinc actif, homogène, au stade de laboratoire à  $300\text{--}550^\circ\text{C}$  à partir de carbonate de zinc. Le produit apparaissant à  $300^\circ\text{C}$  contient encore des quantités considérables d'acide carbonique lié. La surface spécifique de ces produits n'est pas indiquée de façon détaillée.

Il est en outre connu d'obtenir des oxydes de zinc ou des carbonates de zinc actifs à partir de carbonates de zinc basiques. Les carbonates de zinc basiques sont des composés qui contiennent, non seulement de l'oxyde de zinc, mais également du carbonate de zinc dans des rapports molaires variables, ainsi qu'éventuellement en outre de l'eau liée chimiquement sous la forme d'hydroxyde.

Le document DE-OS-24 04 049 décrit une précipitation de carbonate de zinc basique, une solution de sel de zinc et une solution alcaline étant délivrées continuellement, de sorte que la précipitation dans une plage de pH contrôlée est possible. La solution alcaline se compose d'un mélange de NaOH et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans des proportions, en équivalents, de 25:75 à 80:20.

Il est en outre connu de maintenir faible la température de précipitation en vue de l'obtention de surfaces les plus actives possible. On opère en général entre 40 et 80°C. Des températures inférieures à 40°C peuvent conduire à un pouvoir de filtration médiocre et à une croissance insuffisante du gâteau de filtration. Des températures supérieures à 80°C favorisent certes le pouvoir de filtration, mais conduisent à une diminution des propriétés actives.

Il est en outre connu que, surtout pour une utilisation dans des systèmes de caoutchouc, la teneur en impuretés de métaux lourds dans l'oxyde de zinc fabriqué doit être maintenue la plus faible possible (quelques ppm). Les solutions de sel de zinc utilisées doivent par conséquent être purifiées. En outre, après la précipitation du carbonate de zinc ou du carbonate de zinc basique, le gâteau de filtration doit être lavé abondamment à l'eau pure afin d'abaisser la teneur en métaux lourds et en sels solubles dans l'eau au-dessous des valeurs maximales admissibles.

L'inconvénient le plus grave des procédés connus de l'état de la technique réside dans l'opération de séchage, car le sel de zinc précipité doit, dans ce cas, être chauffé pendant des périodes prolongées à des températures élevées. Il en résulte des températures de produit élevées dans lesquelles les particules de matières solides se frittent et s'agglomèrent, ce qui réduit sensiblement leur surface.

Les propriétés des oxydes de zinc et des carbonates de zinc commercialement disponibles ne sont par conséquent aucunement parfaitement satisfaisantes. Un accroissement supplémentaire de la surface active est souhaitable.

La présente invention a pour objet la fabrication d'oxyde de zinc, de carbonate de zinc et de carbonate de zinc basique dont la surface spécifique a été encore accrue et de proposer un procédé pour leur fabrication.

05 De façon surprenante, il a été constaté que l'on obtient à partir de carbonate de zinc ou de carbonate de zinc basique précipité et suffisamment pur, dans des conditions déterminées par utilisation d'un séchoir à pulvérisation de forte puissance, de nouveaux composés de zinc, 10 qui se différencient très sensiblement, quant à leurs propriétés, de produits classiques. A l'aide du procédé selon l'invention, la surface spécifique peut être accrue vis-à-vis des produits commercialement disponibles de 200 à 300%. Les nouveaux composés possèdent, en plus d'une 15 surface extérieure accrue, également une surface interne accrue. Leur densité apparente est comparable aux produits commercialement disponibles, mais peut également être supérieure, si bien qu'il en résulte des avantages lors de la fabrication et de la mise en oeuvre.

20 Malgré leur surface accrue, ces produits présentent des teneurs en impuretés plutôt plus faibles qu'accrues.

L'objet de la présente invention est de l'oxyde de zinc, du carbonate de zinc et du carbonate de zinc 25 basique actifs présentant une superficie spécifique de 700-200 m<sup>2</sup>/g et une densité apparente de 400-700 g/l.

Sont de préférence proposés des composés de zinc actifs possédant une surface spécifique de 90-150 m<sup>2</sup>/g, en particulier de 100-130 m<sup>2</sup>/g et avec une 30 densité apparente de 400-600 g/l.

Selon une forme de réalisation préférée, peut également être fabriqué un oxyde de zinc contenant environ 2% en poids de Mg. L'additif provoque dans ce cas un certain élargissement du réseau et est ainsi lié à un autre accroissement de la surface du composé actif.

L'objet de la présente invention est en outre un procédé de fabrication d'oxyde de zinc, de carbonate de zinc et de carbonate de zinc basique actifs et de mélanges de ceux-ci, selon lequel on précipite du carbonate de zinc ou du carbonate de zinc basique par mélange d'une solution aqueuse d'au moins un carbonate alcalin, d'un hydroxyde alcalin ou de mélanges de ceux-ci et d'une solution de sel de zinc, et on sèche ou on calcine une suspension aqueuse dans un séchoir à pulvérisation dans un gaz chaud, dont la température lors de son entrée dans le séchoir à pulvérisation est comprise entre 450°C et 900°C.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention en vue de la fabrication d'oxyde de zinc actif, une suspension aqueuse de carbonate de zinc ou de carbonate de zinc basique précipité est utilisée et la température d'admission du gaz chaud est comprise entre 800°C et 900°. Le temps de séjour du produit est fixé à 2 à 60 secondes dans une plage de températures de 250°C à 450°C et de préférence de 300°C à 350°C. Dans une forme de réalisation particulièrement préférée, le temps de séjour dans l'intervalle de température précité s'élève à 5 à 15 secondes. La plupart du temps, un temps de séjour préféré est de 10 secondes.

Dans une autre forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention de fabrication de carbonate de zinc actif ou de carbonate de zinc basique actif, une suspension aqueuse de carbonate de zinc ou de carbonate



de zinc précipité est utilisée, la température d'admission s'élève alors à 450°C à 650°C et dans le cas de carbonate de zinc, on utilise un gaz chaud contenant du CO<sub>2</sub>.

5 Le temps de séjour du produit est fixé, pour une plage de température de 150°C à 300°C et de préférence de 180°C à 280°C, à 2 à 60 secondes. Un temps de séjour particulièrement préféré pour la plage de température indiquée ci-dessus est de 5 à 15 secondes. Un temps de séjour de 10 secondes est le plus préférable.

10 Selon une forme de réalisation préférée, le gaz chaud est soufflé dans le même sens que la suspension aqueuse dans le séchoir. La teneur en matières solides de la suspension s'élève à 20 à 50% en poids.

15 La pulvérisation de la suspension s'effectue selon l'invention à l'aide d'un disque de pulvérisation rotatif, qui est disposé dans la tête d'une colonne de séchage stationnaire. Le diamètre du disque est habituellement compris entre 500-150mm, la vitesse de rotation étant comprise entre 8000 et 15000 tours/minute. Il est avantageux d'opérer avec un disque de 215mm de diamètre et une  
20 vitesse de rotation de 10000 à 12000 tours/minute.

L'écartement du disque de pulvérisation du côté intérieur de la colonne de séchage est dimensionné de manière à éviter un collage du produit humide sur la paroi  
25 de la colonne.

Le rapport du gaz à la suspension est fixé de sorte que la charge en produit du flux de gaz chaud dans le séchoir s'élève à 10 à 100 g/m<sup>3</sup>. Une charge en produit du flux de gaz chaud dans le séchoir de 30 à 50 g/m<sup>3</sup> est  
30 particulièrement préférée.

Les temps de séjour indiqués correspondent à des valeurs déterminées par calcul pour ces intervalles de temps nécessaires au produit afin de parvenir depuis le disque de pulvérisation dans le séchoir jusqu'à un dispositif de séparation, dans lequel le gaz de sortie encore chaud est séparé du produit sec. Le temps de séjour peut ainsi être modifié en fonction de la quantité de gaz chaud introduite, du volume de la colonne de séchage et de la distance entre la colonne de séchage et le dispositif de séparation.

Des solutions de sel de zinc avantageuses sont des solutions aqueuses de  $\text{ZnSO}_4$  ou de  $\text{ZnCn}_2$  séparément ou en mélange. Un rapport molaire de  $\text{ZnSO}_4$  à  $\text{ZnCn}_2$  de 1:2 est dans ce cas particulièrement favorable.

Dans le cas de la précipitation de carbonate de zinc basique, la solution de sel de zinc ainsi que le mélange aqueux d'hydroxyde alcalin/carbonate alcalin sous un contrôle strict de pH, sont simultanément dosées dans un réacteur, dans lequel de l'eau préalablement chauffée est antérieurement versée. L'adjonction s'effectue de manière que la valeur de pH se déplace dans la plage neutre ou légèrement alcaline. Une plage de pH de 7 à 9 est de préférence utilisée selon l'invention.

L'attention est en outre attirée sur le fait que la précipitation est effectuée dans une plage de température de 40°C à 80°C, de préférence de 60°C à 80°C.

Pour la précipitation, on utilise des solutions de sel de zinc avec une teneur en zinc de 10 à 180 g/l. Durant la précipitation, la concentration en sel de zinc s'élève de 0 à 70 g/l, de préférence 0 à 50 g/l.

En vue de la précipitation de carbonate de zinc basique, on utilise un mélange d'hydroxyde alcalin/carbonate alcalin avec un rapport molaire d'hydroxyde alcalin : carbonate alcalin de 50:50 à 80:20. Un rapport de 60:40 est utilisé préférentiellement selon l'invention. Conformément à l'invention, l'hydroxyde alcalin et le carbonate alcalin préférés sont les sels de sodium ou de potassium. On utilise préférentiellement le sel de sodium.

Le précipité obtenu est filtré continûment sur un filtre sous forme de bande et lavée jusqu'à ce qu'aucune impureté ne puisse plus être éluée de la matière solide. Le précipité lavé est mis en suspension et transformé en un produit homogène pouvant être pompé. La suspension fraîchement homogénéisée est ensuite amenée en vue du séchage dans un séchoir à pulvérisation.

Pour la mise en oeuvre du procédé de fabrication selon l'invention, on utilise de préférence l'installation représentée schématiquement sur la Figure 1. La pièce maîtresse de cette installation est une colonne de séchage 1, se composant d'une partie supérieure cylindrique 2 et d'une partie de fond conique 3. L'introduction du précipité de sel de zinc en suspension ainsi que l'introduction du gaz chaud 9 s'effectue par l'intermédiaire du sommet 4 de la colonne.

Dans une trémie à pâte 5, est tout d'abord placée une suspension homogène pouvant être pompée du précipité de sel de zinc et qui est dirigée, par l'intermédiaire d'un transporteur 20, sur un disque de pulvérisation 6, qui est disposé au centre du sommet 4 de la colonne et tourne à vitesse élevée. En raison de la forte contrainte mécanique et chimique durant le processus de séchage, ce disque est fabriqué en un matériau particulier, de préférence du titane. Sur le côté supérieur du disque

sont réalisées des nervures d'entraînement orientées depuis le centre vers la périphérie du disque, qui guident vers l'extérieur le produit humide déposé et permettent une sortie uniforme et orientée du produit homogène de la surface du disque. Après sa sortie, le produit humide est pulvérisé uniformément sous l'action de la force centrifuge. Selon la vitesse de rotation du disque de pulvérisation 6 et la teneur en matières solides du produit initial, le produit pulvérisé est divisé en particules de dimension de 1 à 50  $\mu$ m. De plus, la surface du disque de pulvérisation 6 est inclinée radialement vers l'extérieur, de manière à provoquer une direction de pulvérisation orientée vers le bas.

Le gaz chaud 9, échauffé dans un brûleur 8 à la température de fonctionnement respective, est introduit dans la colonne de séchage 1 au centre du sommet 4 de la colonne par l'intermédiaire d'un canal annulaire 10 à proximité du disque de pulvérisation 6, de sorte que le gaz chaud 9 parcourt la colonne de séchage 1 en spirale. L'ouverture du canal annulaire 10 est disposée au-dessus du disque de pulvérisation 6 de manière que le gaz chaud 9, pénétrant dans la colonne de séchage 1, parvienne sur le produit humide immédiatement après la sortie de celui-ci du disque de pulvérisation 6. Le produit humide pulvérisé est ainsi séché aussitôt après la sortie des disques de pulvérisation 6, de sorte qu'un collage du produit 17 au côté interne de la colonne de séchage est évité dans une large mesure.

Le froid dû à l'évaporation du liquide fait que la température du produit du composé de zinc actif s'abaissant dans le courant de gaz chaud 11 en forme de spirale se trouve sensiblement au-dessous de la température du gaz chaud, un séchage et/ou une calcination complète étant

obtenues à cause de la faible dimension des particules. En raison du faible temps de séjour du produit 17 dans la colonne de séchage 1, on obtient des composés de zinc avec des propriétés actives améliorées. Une agglomération du composé actif est évitée dans une large mesure.

Dans le cas d'une alimentation constante en gaz chaud, la température du produit est essentiellement influencée par la quantité d'eau délivrée avec la suspension par unité de temps.

La grandeur de particules du produit final 17 peut dans une certaine mesure être également influencée par la température ainsi que par la vitesse d'admission du flux de gaz chaud.

Le produit séché 17 est évacué continûment conjointement avec le gaz chaud légèrement refroidi par l'intermédiaire de la partie inférieure 3.

Le mélange produit-gaz chaud est séparé dans un séparateur à cyclone 13, le produit 17 parvient ensuite par l'intermédiaire d'un tamis 13 au soutirage. Les derniers résidus de matières solides sont séparés par l'intermédiaire d'un dépoussiéreur 14 disposé en aval. Ensuite, le gaz d'échappement chaud 18 est, soit évacué par l'intermédiaire d'un ventilateur 16, soit éventuellement après séparation par voie humide recyclé dans le processus.

Les composés selon l'invention peuvent également être produits dans une installation dont le séchoir à pulvérisation opère selon le principe à contre-courant. Dans ce cas, l'introduction du produit pulvérisé s'effectue dans le sens opposé au flux de gaz chaud, le temps de séjour du produit pulvérisé dans le séchoir étant déterminé

par la quantité de gaz chaud. La sortie du produit des particules descendant à l'encontre du flux de gaz chaud s'effectue par l'intermédiaire d'un collecteur dans le fond de la colonne de séchage, tandis que les particules  
5 solides montant dans le flux de gaz chaud sont prélevées conjointement avec le gaz chaud par l'intermédiaire du sommet de la colonne et sont séparés l'un de l'autre dans un séparateur à cyclone disposé en aval ou dans un dépous-  
siéreur. En outre existe la possibilité de fabriquer les  
10 composés selon l'invention dans une installation de séchage opérant selon le principe à courants inversés.

Dans de telles installations, le temps de séjour du produit pulvérisé dans le séchoir est également réglé selon une valeur provoquant d'une part un séchage et/ou  
15 une calcination complète et d'autre part les propriétés actives du produit final fabriqué étant maintenues.

Conformément à l'invention, on utilise pour la génération du gaz chaud, de préférence de l'air atmosphérique qui est éventuellement épuré avant son échauffement.  
20 Pour la fabrication de carbonate de zinc actif, on utilise de préférence un gaz chaud enrichi en  $\text{CO}_2$ . Pour des raisons économiques, un circuit de gaz chaud fermé est dans ce cas souhaitable.

La présente invention concerne en outre l'utilisation de composés fabriqués selon l'invention en tant  
25 que charges actives pour du caoutchouc, dans le cas de la fabrication de catalyseurs, en tant qu'agents adsorbants et absorbants, en particulier en tant qu'agents absorbants pour des gaz dans des installations de désulfuration et  
30 dans le cas de forages pétroliers ainsi qu'en tant que stabilisateurs UV en combinaison avec des stabilisateurs connus.

Les composés fabriqués selon l'invention sont remarquables en comparaison de composés actifs fabriqués de façon classique, par une surface spécifique étonnamment grande pour une densité apparente égale ou supérieure.

5            En vue de la précision du procédé selon l'invention et des propriétés avantageuses des nouveaux composés actifs de zinc, les exemples suivants seront expliqués. Les propriétés des produits sont consignés aux tableaux 1 à 3.

10    A. Fabrication de composés d'oxyde de zinc à surface accrue. (cf. Tableau 1)

Exemple 1 :

15            On utilise en tant que solution initiale, une solution de sel de zinc fabriquée à l'échelle industrielle, qui contient du sulfate de zinc et du chlorure de zinc selon un rapport molaire de 1:2.

20            La teneur en zinc s'élève à 150-160 g/l, le pH est compris entre 4 et 4,5. En tant qu'impuretés, cette solution contient en faibles quantités du chlorure de sodium et du sulfate de sodium ainsi que des impuretés de métaux lourds selon une quantité de 1 ppm et moins.

            Pour l'alcalinisation, on utilise une solution se composant d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de carbonate de sodium selon un rapport molaire de 60:40.

25            On dose les deux solutions dans un réacteur dans lequel de l'eau est présente. La concentration calculée en sel de zinc durant la précipitation est comprise entre 0 et 50 g/l.

Le réacteur se compose d'une cuve agitatrice équipée d'un dispositif de chauffage et de refroidissement indirect. L'adjonction des deux solutions s'effectue de manière à maintenir un pH de 7-9. En raison du faible excédent d'alcali, aucune perte de zinc n'apparaît.

Le carbonate de zinc basique précipité à 60°C est filtré continûment sur une bande filtrante et lavé vigoureusement. Le gâteau de filtration est à nouveau introduit dans une cuve agitatrice avec de l'eau chaude à 60° (4 parties d'eau pour une partie de gâteau de filtration). Il est ensuite encore une fois filtré sur une bande filtrante avec lavage intensif et, après malaxage, pulvérisé par l'intermédiaire d'un réservoir dans la colonne de pulvérisation de grande puissance.

Le séchage direct dans un flux d'air chaud de 800-900°C provoque, par évaporation brusque de l'eau, un séchage modéré, car la température du produit s'établit alors entre 320 et 340°C.

Le temps de séjour dans cette plage de température s'élève à environ 10 secondes. Simultanément, on obtient, par la pulvérisation, une séparation importante des particules.

L'oxyde de zinc résultant est précipité selon des procédés connus et est mis en sac.

Le produit obtenu possède une surface spécifique d'environ 125 m<sup>2</sup>/g avec une densité apparente d'environ 450 g/l. Le résidu de tamis d'une dimension supérieure à 45 µm s'élève à moins de 0,1%.



Exemple 2

La mise en œuvre s'effectue selon l'exemple 1 à la différence que la précipitation a lieu à 90°C. Le ZnO obtenu possède une surface spécifique d'environ 85 m<sup>2</sup>/g. La réduction de la surface spécifique est probablement due à la température de précipitation plus élevée que dans l'exemple 1.

Exemple 3 (exemple comparatif)

Le carbonate de zinc basique est précipité selon l'exemple 1. Le gâteau de filtration est décarboxylé après lavage dans un four de laboratoire pendant 20 minutes à 340°C.

La surface spécifique est alors de 45 m<sup>2</sup>/g. L'exemple montre clairement que, dans le cas d'une calcination classique, la surface spécifique pouvant être obtenue est beaucoup plus faible.

Exemple 4 (exemple comparatif)

Du carbonate de zinc basique est précipité selon l'exemple 1. Le gâteau de filtration obtenu est décarboxylé après lavage intensif dans un four de laboratoire pendant 20 minutes à 600°C.

On constate encore une réduction de la surface spécifique à des valeurs de l'ordre de 15 m<sup>2</sup>/g.

B. Fabrication de carbonates de zinc basiques à surface accrue. (cf. Tableau 2)

Exemple 5

La mise en œuvre s'effectue selon l'exemple 1, à l'exception qu'on opère dans le séchoir à pulvérisation à 190°C. On obtient comme produit final un carbonate de zinc basique actif. La perte par calcination s'élève à

environ 24%, la teneur en oxyde de zinc à environ 76%. La surface spécifique est de l'ordre de 100 m<sup>2</sup>/g.

Exemple 6

5 La mise en œuvre s'effectue selon l'exemple 5 à l'exception que la température de précipitation est de 90°C.

La surface spécifique du produit fabriqué est de 75 m<sup>2</sup>/g.

Exemple 7

10 La mise en œuvre s'effectue selon l'exemple 5, à l'exception que, dans la solution alcaline utilisée, la proportion en lessive de soude caustique est accrue, le rapport molaire de NaOH à Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est 80:20.

15 La surface spécifique du produit fabriqué est de 90 m<sup>2</sup>/g.

Exemple 8 (exemple comparatif)

20 La précipitation s'effectue selon l'exemple 5 à 60°C. Le gâteau de filtration est séché après lavage intensif dans un four de laboratoire pendant 20 minutes à 190°C.

Le résultat de l'expérience montre que par accroissement de la durée du séchage et selon le type de séchage (procédé avec agitation), la surface spécifique par rapport au produit fabriqué selon l'exemple 5 diminue d'environ 60% à des valeurs de l'ordre de 40 m<sup>2</sup>/g.

La surface spécifique élevée du produit fabriqué selon l'invention selon l'exemple 1 est mise en évidence par la mesure de l'indice d'huile selon la norme

2641268

16

DIN 35199. Sur le tableau 3, sont portés en regard les résultats de msure d'oxyde de zinc actif commercialement disponible et d'oxyde de zinc actif selon l'invention.

Tableau 1 Oxyde de zinc actif										
Exemple	Rapport molaire NaOH : Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Température Précipitation Calcination °C °C		Durée de séjour Calcination Minutes Secondes		Analyse Produit Surface Densité apparenteSR <sup>(1)</sup> ZnO spécifique m <sup>2</sup> /g g/l 32 µm %			
1	60	: 40	60	340	-	10	126 ± 5	440	0,05	94,9
2	60	: 40	90	340	-	10	85 ± 5	570	0,15	96,4
3	60	: 40	60	340	20	-	45 ± 1	460	0,5	96,2
4	60	: 40	60	600	20	-	15 ± 1	450	0,5	98

(1) = Résidu de tamis en % au-dessus de 32  $\mu\text{m}$

2641268

Tableau 2 Carbonate de Zinc actif

Exemple	Rapport molaire NaOH : $\text{Na}_2\text{CO}_3$	Température Précipitation °C	Température Séchage °C	Durée de séjour Séchage Minutes      Secondes	Analyse produit Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$ Densité apparente <sup>(1)</sup> g/l      ZnO %
5	60 : 40	60	190	-      10	$100 \pm 2$ 590      0,15      75,8
6	60 : 40	90	190	-      10	$75 \pm 5$ 500      0,2      75,2
7	80 : 20	60	190	-      10	$90 \pm 5$ 500      0,2      74,9
8	60 : 40	60	190	20      -	$46 \pm 4$ 550      0,8      74,5

(1) = Résidu de tamis en % au-dessus de 32  $\mu\text{m}$ .

2641268

Tableau 3

Produit	Surface spécifique (Méthode BET) m <sup>2</sup> /g	Indice d'huile Norme DIN 53199
Oxyde de zinc actif (produit du commerce)	39	54
Oxyde de Zinc selon l'Exemple 1	126	106

RE V E N D I C A T I O N S

1. Oxyde de zinc, carbonate de zinc et carbonate de zinc basique actifs, caractérisés par une surface spécifique de 70-200 m<sup>2</sup>/g et une densité apparente de 400-700 g/l.
- 05 2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par une surface spécifique de 90-150 m<sup>2</sup>/g et une densité apparente de 400-600 g/l.
3. Composés selon la revendication 2, caractérisés par une surface spécifique de 100-130 m<sup>2</sup>/g.
- 10 4. Procédé de fabrication de composés selon l'une quelconque des revendications 1-3 et de mélanges de ceux-ci, selon lequel on précipite du carbonate de zinc ou du carbonate de zinc basique par mélange d'une solution aqueuse d'au moins un carbonate alcalin, un hydroxyde alcalin ou de mélanges de ceux-ci et d'une solution de sel  
15 de zinc, caractérisé en ce qu'on sèche une suspension aqueuse du précipité dans un séchoir à pulvérisation dans un gaz chaud, dont la température à l'entrée dans le séchoir à pulvérisation est comprise entre 450°C et 900°C.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4 de fabrication d'oxyde de zinc actif, caractérisé en ce qu'on utilise une suspension aqueuse de carbonate de zinc précipité ou de carbonate de zinc basique et en ce que la température d'entrée du gaz chaud est comprise entre 800 et 900°C.
- 25 6. Procédé selon la revendication 4 de fabrication de carbonate de zinc actif ou de carbonate de zinc basique actif ou de mélanges de ceux-ci, caractérisé en ce qu'on utilise une suspension aqueuse de carbonate de zinc

ou de carbonate de zinc basique précipités, en ce que la température d'entrée du gaz chaud est comprise entre 450 et 650°C et en ce qu' on utilise dans le cas de carbonate de zinc un gaz chaud contenant du CO<sub>2</sub>.

- 5      7.            Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le temps de séjour du produit dans une plage de température de 250 à 400°C et de préférence de 300 à 350°C s'élève de 2 à 60 secondes.
- 10      8.            Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le temps de séjour du produit dans une plage de température de 150 à 300°C et de préférence de 180 à 220°C s'élève de 2 à 60 secondes.
- 15      9.            Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que le temps de séjour s'élève de 5 à 15 secondes et de préférence à 10 secondes.
10.           Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé en ce que la suspension aqueuse contient de 20 à 50% en poids de matières solides.
- 20      11.           Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, caractérisé en ce que le gaz chaud est soufflé dans le même sens que la suspension aqueuse dans le séchoir.
- 25      12.           Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, caractérisé en ce que le rapport de gaz à la suspension est réglé de sorte que le chargement en produit du courant de gaz chaud dans le séchoir s'élève de 10 à 100 g/m<sup>3</sup>.
13.           Procédé selon la revendication 12, caractérisé



en ce que le chargement en produit dans le courant de gaz chaud dans le séchoir s'élève à 30 à 50 g/m<sup>3</sup>.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 13, caractérisé en ce que la pulvérisation de la suspension s'effectue à l'aide d'un disque de pulvérisation rotatif, qui est disposé dans la tête d'une colonne de séchage stationnaire.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la pulvérisation s'effectue à une vitesse de rotation du disque de pulvérisation de 8000 à 15000 tours/minute, le diamètre de celui-ci s'élevant à 500-150 mm.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que le gaz chaud est soufflé à contre-courant de la suspension aqueuse dans le séchoir.

17. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par une teneur en magnésium d'environ 2% en poids.

18. Utilisation de composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 et 17, en tant que charge pour du caoutchouc, dans la fabrication de catalyseurs, en tant que stabilisateurs UV en combinaison avec des stabilisateurs connus et en tant qu'agent adsorbant et absorbant, en particulier en tant qu'agent absorbant pour des gaz dans des installations de désulfuration et dans le cas de forages pétroliers.

FIG. 1

